

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-334551
 (43)Date of publication of application : 20.11.1992

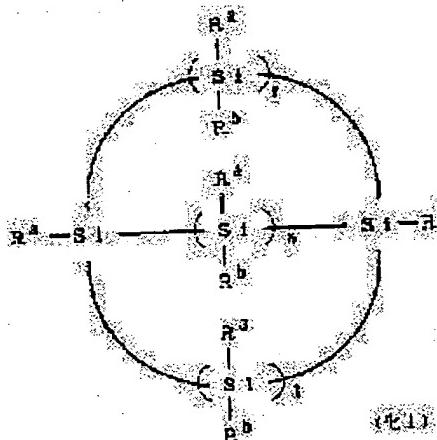
(51)Int.CI. B01J 31/12
 C07F 7/08
 C08G 77/60

(21)Application number : 03-133177 (71)Applicant : TONEN CORP
 (22)Date of filing : 10.05.1991 (72)Inventor : SATO RYUJI
 NOMURA YASUO
 NAKAJIMA MASASHI
 OKUMURA YOSHIHARU

(54) POLYMERIZATION CATALYST OF HYDROSILANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polymerization catalyst of hydrosilane having excellent storage stability and high activity used in the preparation of polysilane and to provide novel cyclic polysilane. **CONSTITUTION:** A polymerization catalyst of hydrosilane is composed of a metallocene metal complex having a ligand to which Si or Ge not directly bonding C at an α -position and a hydrogen atom at a β -position is arranged. A starting substance composed of a mixture consisting of dihydrosilane, trihydrosilane or dihydrosilane and trihydrosilane is subjected to dehydro-condensation reaction in the presence of said catalyst to obtain polysilane. Cyclic polysilane represented by chemical formula 1 is obtained. When the dihydro-condensation reaction of hydrosilane is performed using this catalyst, disproportionation is suppressed and polysilane can be efficiently obtained.



LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-334551

(43) 公開日 平成4年(1992)11月20日

(51) Int.Cl.⁵
B 01 J 31/12
C 07 F 7/08
C 08 G 77/60

識別記号
Z 8516-4G
W 8018-4H
NUM 8319-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平3-133177

(22) 出願日 平成3年(1991)5月10日

(71) 出願人 390022998
東燃株式会社
東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
(72) 発明者 佐藤 隆二
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内
(72) 発明者 野村 泰生
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内
(72) 発明者 中島 雅司
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内
(74) 代理人 弁理士 久保田 耕平 (外1名)
最終頁に続く

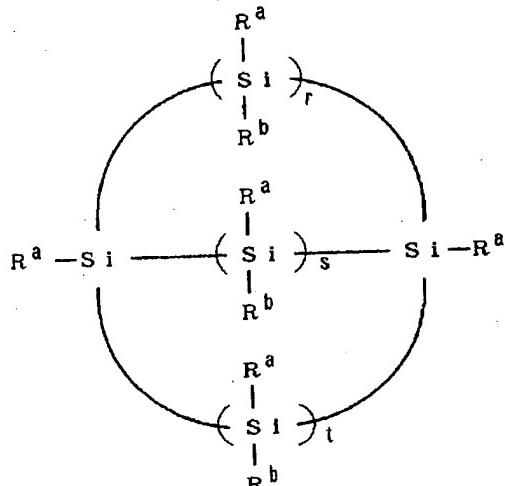
(54) 【発明の名称】 ヒドロシランの重合触媒

(57) 【要約】

【目的】 保存安定性に優れ、かつ高活性のヒドロシランの重合用触媒；それを用いたポリシランの製造方法；および新規な環状ポリシランを提供する。

【構成】 α 位に C、 β 位に水素原子を直接結合しない Si または Ge が配置された配位子を有するメタロセン系金属錯体であるヒドロシランまたはジヒドロシランとトリヒドン、トリヒドロシランまたはジヒドロシランとトリヒドンとの混合物からなる出発物質を、この触媒の存在下に脱水素縮合反応させ、ポリシランを得る方法；ならびに次式(化1)で示される環状ポリシラン。

【化1】



【効果】 この触媒を使用してヒドロシランの脱水素縮合反応を行うと、不均化反応を抑制し、効率良くポリシランを得ることができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式: $C_p M^1 (R^1)_{1+n} (R^2)$

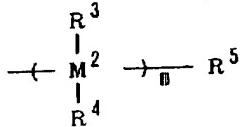
… (I)

ここで、 C_p は同一であっても異なっていてもよく、置換もしくは非置換の η^5 -シクロペンタジエニル基であり、 M^1 は T_1 、 Zr よび Hf から選ばれる金属で R^1 または R^2 と結合しており、 R^1 は次式で示され。

 $-CH_2 X_{3-k}$

[ここで、 k は 0 ~ 2 の整数であり、 X は次式 (化1) 10 で示される基である]

【化1】



(ここで、 M^2 は Si または Ge であり、 R^3 、 R^4 および R^5 は同一であっても異なっていてもよく、炭素原子数 1 ~ 20 個のアルキル基；該アルキル基から誘導される置換アルキル基、ただし置換基は H 、 O 、 N 、 Si や Ge を含むことができる；フェニル基；または該フェニル基から誘導される置換フェニル基、ただし置換基は H 、 O 、 N 、 Si や Ge を含むことができる；であります。 m は 1 ~ 3 の整数である)] R^2 は水素原子； β -水素原子を有しない、置換もしくは非置換のアルキル基、ただし、置換基は上記 X ができる；置換もしくは非置換のフェニル基、ただし、置換基は上記 X ができる；置換もしくは非置換のナフチル基、ただし、置換基は上記 X ができる；またはハロゲン原子であり、あるいは、 R^1 同志または R^1 と R^2 とは、互いに $-O-$ 、 $-N-$ 、 $-C-$ 、 $-Si-$ または $-Ge-$ を介して結合して M^1 を含む環を形成することができる、ここで、 $n = 1$ のときの 2 つの R^1 または $n = 0$ のときの R^1 および R^2 のそれそれにおける上記の R^3 、 R^4 または R^5 の都合 2 つの該基自体または該基中の水素原子が 1 つの $-O-$ 、 $-N-$ 、 $-C-$ 、 $-Si-$ または $-Ge-$ で置換されて R^1 同志または R^1 と R^2 の結合を介在することができる、で示されるヒドロシラン重合用触媒。

【請求項2】 ジヒドロシラン、トリヒドロシランまたはジヒドロシランとトリヒドロシランとの混合物からなる出発物質を、請求項1記載の触媒の存在下に脱水素縮合反応させ、ポリシランを得ることを特徴とするポリシランの製造方法。

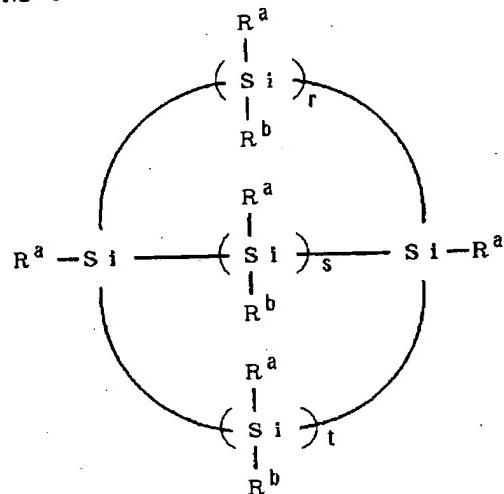
【請求項3】 脱水素縮合反応を 60 ℃以下の温度で行い、直鎖状ポリシランを主として得る請求項2記載の方法。

【請求項4】 脱水素縮合反応を 80 ℃以上の温度で行い、環状ポリシランを主として得る請求項2記載の方

法。

【請求項5】 次式(化2)

【化2】



ここで、 R^a および R^b は、同一であっても異なっていてもよく、炭素原子数 1 ~ 20 個のアルキル基；該アルキル基から誘導される置換アルキル基、ただし置換基は H 、 O 、 N 、 Si や Ge を含むことができるが、 $Si-H$ もしくは $Ge-H$ の結合を含まない炭素原子数 1 ~ 20 個の置換基であること；フェニル基；該フェニル基から誘導される置換フェニル基、ただし置換基は H 、 O 、 N 、 Si や Ge を含むことができるが、 $Si-H$ もしくは $Ge-H$ の結合を含まない炭素原子数 1 ~ 20 個の置換基であること；であり、 r 、 s および t はいずれも 2 以上の整数である、で示される環状ポリシラン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ヒドロシラン重合用触媒、それを用いたポリシランの製造方法およびそれによって得られた環状ポリシランに関する。

【0002】

【従来の技術】 有機ポリシランは、ホトレジスト材料、半導体、導電体などの電子材料、セラミックス前駆体、光重合開始剤などに用いられる有用な化合物である。このためポリシランの効率的な製造方法の開発が強く望まれている。

【0003】 従来、ヒドロシラン類の脱水素縮合反応によるポリシランの製造法はよく知られている。通常、原料としてオルガノトリヒドロシランまたはオルガノトリヒドロシランとジオルガノジヒドロシランとの混合物を用い、触媒の存在下で脱水素縮合反応を行わせる方法が用いられている。その際に使用する触媒としては主としてメタロセン触媒が使用されており、それについて種々のものが研究されている。例えばハロッド(Harrod)ら

は、触媒として Cp_2TiMe_2 、 Cp_2ZrMe_2 、 $Cp_2Ti(CH_2C_6H_5)_2$ （ここで Cp はシクロペンタジエニル基、 Me はメチル基、以下でも同様に表す）等を用いて、オルガノトリビドロシランから直鎖状の有機ポリシランを合成している（J. Organomet. Chem., 279, C11-C13, 1985、CAN. J. CHEM. VOL. 65, 1804-1809, 1987）。また、特開平2-67288号公報では、触媒として Cp_2TiAr_2 （ここで Ar は置換もしくは非置換のフェニル基またはナフチル基）を使用して、直鎖状の有機ポリシランを合成している。また、メタロセン触媒の他にも、ロジウム、白金系の錯体からなる触媒を使用する方法が開示されている（特開平2-166124号公報、J. Organomet., Chem., 55, C7, 1973、Organometallics, 6, 1590, 1987）。

[0 0 0 4]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 Cp_2TiMe_2 等の触媒は比較的高い活性を有するが、可視光や熱に対する安定性に乏しく、暗中で-20 ~ -78°Cで保存する必要があるので、工業用触媒として使用するには保存安定性に問題があった。また、 Cp_2TiAr_2

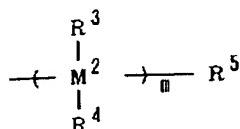
次式： $C_p M^1 (R^1)_{1-a} (R^2)_1$

ここで、C p は同一であっても異なっていてもよく、置換もしくは非置換の η^5 - シクロペンタジエニル基であり、M¹ は Ti, Zr および Hf から選ばれる金属で R¹ または R² および R³ と結合しており、R¹ は次式で示され、

$$-\text{CH}_k \quad X_{3-k}$$

[ここで、 k は0～
で示される基である]

[0007]



(ここで、 M^2 は S_1 または G_e であり、 R^3 、 R^4 および R^5 は同一であっても異なっていてもよく、炭素原子数 1～20個のアルキル基；該アルキル基から誘導される置換アルキル基、ただし置換基は H 、 O 、 N 、 S_1 および G_e を含むことができる；フェニル基；または該フェニル基から誘導される置換フェニル基、ただし置換基は H 、 O 、 N 、 S_1 および G_e を含むことができる；であり、 m は 1～3 の整数である)] R^2 は水素原子； β -水素原子を有しない、置換もしくは非置換のアルキル基、ただし、置換基は上記 X であることができる；置換もしくは非置換のフェニル基、ただし、置換基は上記 X であることができる；置換もしくは非置換のナフチル基、ただし、置換基は上記 X であることができる；またはハロゲン原子であり、あるいは、 R^1 同志または R^1

*の触媒は可視光や熱に対する安定性は良いが、触媒活性が低く、110℃の高温において反応を行う必要があった。さらに、このような高温では、原料であるヒドロシランが不均化される副反応が起こるという不都合もあった。不均化反応が生じると、生成したシランガスが空気中で自然発火する可能性があり、大量合成の際には危険である。また、ロジウム、白金系の錯体からなる触媒の場合にも、高温で反応させる必要があるので不均化反応が生じる問題があった。加えて、従来の方法ではいずれも、多様な官能基の導入が困難であり、得られたポリシリランの利用用途が狭められていた。

10

【0005】そこで、本発明は、副反応である不均化反応を低く抑え、効率よく多様な官能基を有するポリシランを製造するためのヒドロシラン重合用触媒およびそれを用いた方法を提供することを目的とする。本発明はまた、新規な環状ポリシランを提供することも目的とする。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明は第1に、

） 1-¹ … (I)
 と R^2 とは、互いに $-O-$ 、 $-N-$ 、 $-C-$ 、 $-S\text{ I}-$
 または $-Ge-$ を介して結合して M^1 を含む環を形成す
 ることができる、ここで、 $n=1$ のときの 2 つの R^1 ま
 たは $n=0$ のときの R^1 および R^2 のそれぞれにおける
 上記の R^3 、 R^4 または R^5 の都合 2 つの該基自体また
 は該基中の水素原子が 1 つの $-O-$ 、 $-N-$ 、 $-C-$ 、
 $-S\text{ I}-$ または $-Ge-$ で置換されて R^1 同志または R^2
¹ と R^2 の結合を介在することができる、で示されるヒ
 リコーラン重合用触媒を提供する。

30 トロソフン量占用基業を提示する。
 【0008】上記式(I)において、R¹としては、-CH₂Si(Me)₃、-CH{Si(Me)₃}₂、-CH₂Ge(Me)₃、-CH₂Si(Et)₃、-CH₂Si(n-C₃H₇)₃、-CH₂Si(Ph)₂、-CH₂Ge(Et)₃、-CH₂Ge(n-C₃H₇)₂、-CH₂Ge(Ph)₂、-CH₂Ge(Me)(Ph)₂等が好ましい。上記式中、Phはフェニル基、Etはエチル基を表し、以下においても同様に記載することがある。

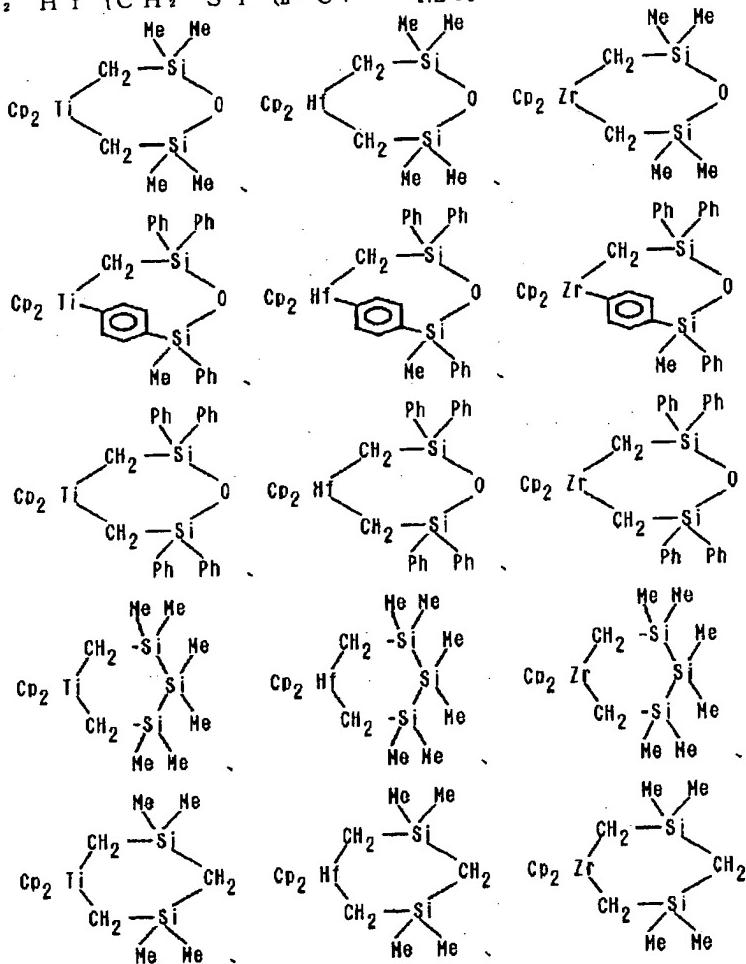
【0009】また、上記の触媒の好ましい例としては、
 $Cp_2Zr\{CH_2Si(Me)_3\}_2$ 、 $Cp_2Hf\{CH_2Si(Me)_3\}_2$ 、 $Cp_2Ti\{CH_2Si(Me)_3\}_2$ 、 $Cp_2TiCl\{CH(Si(Me))_3\}_2$ 、 $Cp_2Ti\{CH_2Ge(Me)_3\}_2$ 、 $Cp_2Zr\{CH_2Si(Et)_3\}_2$ 、 $Cp_2Zr\{CH_2Si(n-C_3H_7)_3\}_2$ 、 $Cp_2Zr\{CH_2Ge(Me)_3\}_2$ 、 $Cp_2Hf\{CH_2Ge(Me)_3\}_2$ 、 $Cp_2Zr\{CH_2Si(Ph)_3\}_2$ 、
 50 $Cp_2Zr\{CH_2Si(Ph)_2(Me)\}_2$ 、 Cp_2

5

$\text{Cp}_2 \text{Ti}(\text{Ph})[\text{CH}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2]$ 、 $\text{Cp}_2 \text{Ti}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{Et})_3)_2$ 、 $\text{Cp}_2 \text{Ti}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3)_2$ 、 $\text{Cp}_2 \text{Ti}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{Ph})_3)_2$ 、 $\text{Cp}_2 \text{Ti}(\text{Ph})[\text{CH}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2]$ 、 $\text{Cp}_2 \text{Ti}(\text{Ph})[\text{CH}(\text{Si}(\text{Et})_3)_2]$ 、 $\text{Cp}_2 \text{Hf}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3)_2$ 、 $\text{Cp}_2 \text{Hf}(\text{Ph})[\text{CH}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2]$ 、 $\text{Cp}_2 \text{ZrCl}[\text{CH}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2]$ 、 $\text{Cp}_2 \text{HfCl}[\text{CH}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2]$ 、次式(化4)：

$*_3\text{H}_7)_3)_2$ 、 $\text{Cp}_2 \text{Hf}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{Ph})_3)_2$ 、 $\text{Cp}_2 \text{Hf}(\text{Ph})[\text{CH}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2]$ 、 $\text{Cp}_2 \text{ZrCl}[\text{CH}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2]$ 、 $\text{Cp}_2 \text{HfCl}[\text{CH}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2]$ 、次式(化4)：

【化4】



等が挙げられる。特に、直鎖状ポリシランを得るためには、 $\text{Cp}_2 \text{Zr}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3)_2$ 、 $\text{Cp}_2 \text{Hf}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3)_2$ 、といった触媒が好ましい。

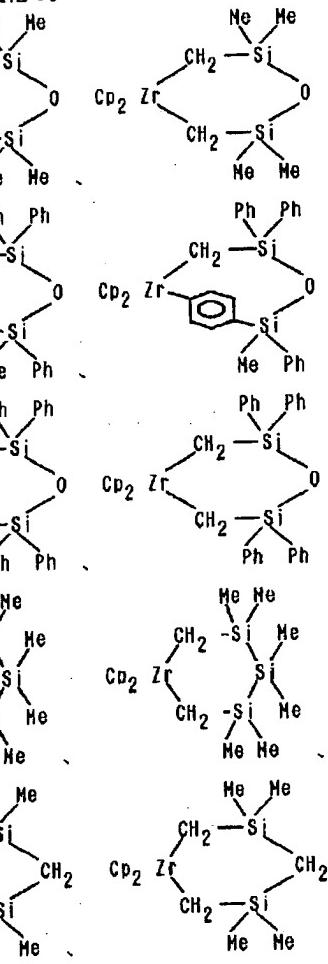
【0011】上記した本発明の触媒である金属錯体自体は、コリヤー(Collier)ら(J.C.S. Dalton 445~451, 1973)やアトウッド(Atwood)ら(J.A.C.S., 99, 6645, 1977)によって報告されており、上記文献に記載された方法により製造することができる。例えば、 $\text{Cp}_2 \text{Ti}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3)_2$ を製造する場合、 $\text{Cp}_2 \text{TiCl}_2$ および $\text{LiCH}_2\text{Si}(\text{Me})_3$ のような触媒前駆体から、ジエチルエーテル溶媒存在下12℃の温度にて2

50

6

$*_3\text{H}_7)_3)_2$ 、 $\text{Cp}_2 \text{Hf}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{Ph})_3)_2$ 、 $\text{Cp}_2 \text{Hf}(\text{Ph})[\text{CH}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2]$ 、 $\text{Cp}_2 \text{ZrCl}[\text{CH}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2]$ 、 $\text{Cp}_2 \text{HfCl}[\text{CH}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2]$ 、次式(化4)：

【化4】



0分間反応させることによって製造することができる。

【0012】本発明は第2に、ジヒドロシラン、トリヒドロシランまたはジヒドロシランとトリヒドロシランとの混合物からなる出発物質を、上記の触媒の存在下に脱水素縮合反応させ、ポリシランを得ることを特徴とするポリシランの製造方法を提供する。

【0013】出発物質は好ましくは、次式(化5)：

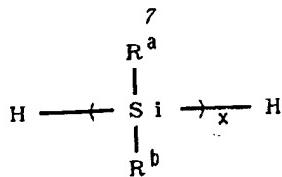
【0014】

【化5】

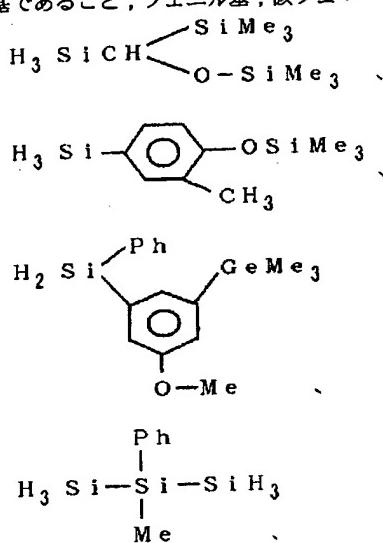
* ニル基から誘導される置換フェニル基、ただし置換基は H、O、N、Si および Ge を含むことができるが、Si-H もしくは Ge-H の結合を含まない炭素原子数 1 ~ 20 個の置換基であること；x は 1 ~ 14 であり、ただし R^a および R^b の全てが水素原子である場合を除く、で示されるヒドロシランのモノマーもしくはポリマーまたはそれらの 2 種以上の混合物からなる。このようなヒドロシランの例としては、H₃SiMe₃、H₃SiPh₂、H₂SiEt₃、H₃Si-SiMe₃、

【0015】

【化6】



ここで、R^a および R^b は同一であっても異なっていてもよく、水素原子；炭素原子数 1 ~ 20 個のアルキル基；該アルキル基から誘導される置換アルキル基、ただし置換基は H、O、N、Si および Ge を含むことができる 10 が、Si-H もしくは Ge-H の結合を含まない炭素原子数 1 ~ 20 個の置換基であること；フェニル基；該フェニル基から誘導される置換フェニル基である。



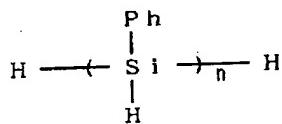
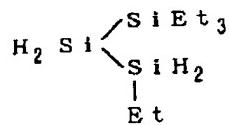
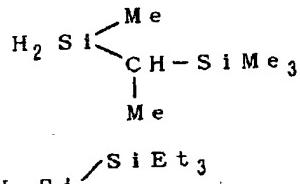
等が挙げられる。

【0016】上記式(化5)において、x = 1 ~ 14 であり、R^b が置換もしくは非置換のフェニル基であり、かつ R^a が水素原子であるのが好ましい。

【0017】また、本発明においては、出発物質として、Si 主鎖が分枝しているヒドロシランをも使用することができる。

【0018】上記の触媒は、ヒドロシラン出発物質に対して 1.0 × 10⁻⁴ ~ 100 モル%、好ましくは 1.0 × 10⁻² ~ 10 モル% 使用する。触媒は精製したものを使用する必要はない。また、前記したような触媒前駆体を触媒の代りに使用しても良い。

【0019】脱水素縮合反応は、-80℃ ~ 200℃ の温度で行うことができる。60℃以下、好ましくは-20 ~ 55℃ の温度で行うと、直鎖状ポリシランを主として得ることができ、また、80℃以上、好ましくは160℃以下の温度で行うと、環状ポリシランを主として得ることができる。また、この間の温度で反応させると両者をほぼ等量含む混合物が得られる。また、反応活性種を有効に発生させるために、一度 50℃ 以上に加熱した



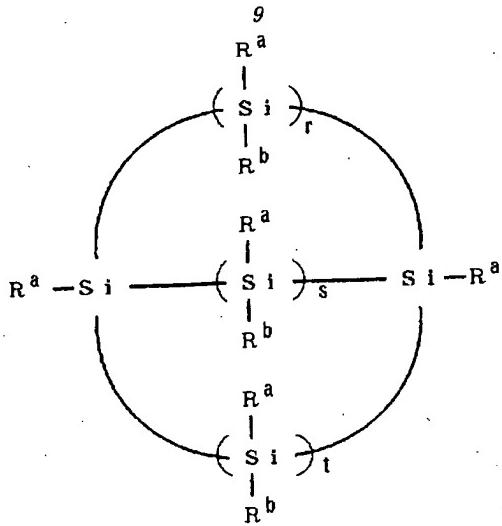
(n = 2 ~ 10)

後所望の温度で反応させることもできる。脱水素縮合の反応時間は通常 1 ~ 48 時間程度が適当である。例えば 50℃ 程度の反応温度では、1 時間以内に出発物質の 80 % 以上が消費されるが、その後も徐々に反応が進行するので、高分子量のポリシランを得るには、24 ~ 48 時間程度反応させるのが好ましい。また、反応は水素、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中で行うのが好ましい。反応の際、開放系、密閉系を問わない。溶媒を使用することもでき、例えばヘキサン、トルエン等の炭化水素系の溶媒はもちろん、テトラヒドロフラン (THF)、エーテルのような配位性の高い溶媒を用いても反応は進行する。生成した難溶性のポリシランをコーティングなどの 2 次加工する際には、溶媒系で重合すると製造効率が上がる所以好ましい。また、溶媒系の反応では、分子量の向上がみられる。反応は液相で行うのが一般的である。

【0020】本発明は第 3 に新規な環状ポリシラン化合物を提供する。すなわち、次式(化7)：

【0021】

【化7】



(ここで、 R^a および R^b は上記の (化 5) におけると同義であり、 r 、 s および t はいずれも 2 以上の整数である) で示されるバイサイクリックポリシランを提供する。

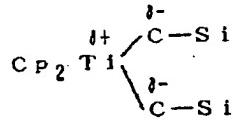
【0022】このような環状ポリシランは、例えば上記した本発明の方法により、80°C以上の温度にてトリヒドロシランまたはジヒドロシランとトリヒドロシランの混合物からなる出発物質を用いる(ただし、混合物の場合はトリヒドロシランがヒドロシラン全体の10~100モル%を占める)条件で反応を行うことにより製造することができる。

【0023】

【作用】メタロセン系金属錯体触媒の活性と安定性は一般に、中心金属M¹の配位子により決まると考えられている。一般に、配位子がβ-水素原子を有するアルキル基であると、β脱離が生じ、触媒活性は高いものの非常に不安定な触媒になる。ジメチルチタノセン($C_{p_2}T_1Me_2$)等がヒドロシラン重合触媒として使用できるのは、配位子がβ-水素原子を持たないためであるが、アルキル基であるために、熱、可視光に不安定で、保存安定性が劣る。一方、ジフェニルチタノセン($C_{p_2}T_1Ph_2$)等は、配位子がフェニル基であるので金属-Ph結合が安定化されることが予想され、触媒は保存安定性に優れる。しかしながら、触媒活性は低く、高温条件(110°C以上)でなければ、重合活性を上げることができない。

【0024】それに対して本発明の触媒は、α-位に炭素原子を、β-位に水素原子と直接結合していないSiまたはGeを配置することで、β脱離を防止して、触媒を安定化させている。さらに、C-SiまたはC-Geを安定化させている。さらに、C-SiまたはC-Geといった結合を配位子に配置しているので、 $\delta^-C-\delta^+Si$ といった電荷の偏りが生じると考えられる。そのため、中心金属の周囲では、例えば次式(化8)：

【0025】
【化8】



といった電荷の偏りが生じ、中心金属と配位子の炭素原子との結合のイオン性が増加すると考えられ、この点で、共有結合性しか有していない従来触媒とは大きく異なっている。このため、本触媒は熱、光、水等に対して安定性が優れていると共に、高い触媒活性を有しており、従来触媒からは予想もできないほどの優れた重合特性を発現する。

【0026】また、本発明の方法においては、出発物質を選択すれば、製造したポリシランにS-H結合を残すことができるので、生成ポリシランをさらに、例えばオレフィンのヒドロシリル化反応によって化学変性して、多様なポリシランを得ることが可能である。

【0027】

【実施例】

以下の実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1

リチオメチルトリメチルシランとジクロロチタノセンから、ジエチルエーテル溶媒中で、コリヤーらの製造法(J.C.S.Dalton 445~451, 1973)にしたがって得られた $C_{p_2}T_1(CH_3Si(Me)_3)_2$ を以下の保存安定性試験に供した。すなわち、 $C_{p_2}T_1(CH_3Si(Me)_3)_2$ 100mgを5°Cに保持したジエチルエーテル250mLに溶解し、5°Cの純水25mLを加えて10分間攪拌した。大気下で、水層を除去し、モレキュラーシーブ上で2時間乾燥した後、エーテルを除去して82mgの触媒を得た。この触媒を可視光下、室温下、窒素雰囲気下で1か月間保存した。

【0028】上記の保存安定性試験後の触媒を使用して、以下の重合反応を行った。

【0029】 $C_{p_2}T_1(CH_3Si(Me)_3)_2$ 60mgおよびPhSiH₃ 2.5gを、安全弁、二ドールバルブおよび磁気攪拌子を備えた耐圧反応器(1000mL)に仕込み、凍結脱氷を3回行い、窒素雰囲気下で封管した。これを80°Cの温浴で20時間反応させた後、トルエンを溶出液として用いたフロリジール充填カラムクロマトグラフィーにより触媒を除去した。カラム溶出液の溶媒を減圧下で留去し、9.5%の収率でポリシランを得た。ポリスチレン換算のGPC分析による分子量は、Mn(数平均分子量) 738、Mw(重量平均分子量) 783であった。FDマススペクトル、FT²⁹Si NMRスペクトル、FT¹H NMRスペクトル、FT-IRスペクトルを測定した結果、このポリマーは、50バイサイクリックポリシラン化合物であり、表2に示し

たN o. 1~3の化合物の混合物であることが確認された。

実施例2

実施例1の保存安定性試験後の触媒を使用して、以下の重合反応を行った。

【0030】 $Cp_2 Ti \{CH_2 Si(Me)_3\}_2$ 6.0 mg および Ph_3SiH_3 2.5 g を、実施例1と同様の反応器に仕込み、凍結脱気を3回行い、窒素雰囲気下で封管した。これを30℃の温浴で20時間反応させた後、実施例1と同様の処理を行って、9.2%の収率で直鎖状ポリシランを得た。ポリスチレン換算のGPC分析による分子量は、Mn 1890、Mw 1990であった。実施例1と同様の機器分析を行った結果、このポリマーは、主に表3に示した化合物N o. 4~8の混合*

*物であることが確認された。

比較例1~4

表1に示した触媒について実施例1と同様の保存安定性試験を行った後、この触媒 3.5. 5 mg を使用して、表1に示した反応条件で Ph_3SiH_3 2.5 g を反応させ、その後実施例1と同様の処理を行った。結果を表1に示す。また、比較例1については生成物のスペクトルデータを表4に示した。

【0031】なお、上記の実施例および比較例において使用した物質、反応条件、生成物のデータを表1にまとめて示す。

【0032】

【表1】

表 1

触媒	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	収率 (%)	最大水素 発生量*1	生成 ポリシラン
実施例					
1 $Cp_2 Ti (CH_2 SiMe_3)_2$	80	20	95	20	ハサイクリック Mn 738
2 $Cp_2 Ti (CH_2 SiMe_3)_2$	30	20	92	11	直鎖状 Mn 1890
比較例					
1 $Cp_2 TiPh_2$	80	20	38	4.5×10^{-2}	直鎖状 Mn 698
2 $Cp_2 TiPh_2$	30	20	-	-	-*2
3 $Cp_2 TiMe_2$	80	20	-	-	-*2
4 $Cp_2 TiMe_2$	30	20	-	-	-*2

*1 単位はモル/分・触媒モル

*2 ポリシラン生成せず、未反応の原料シラン回収

【表2】

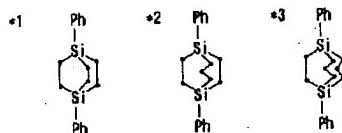
【0033】

13

14

表2

実施例	測定番号 No.	FDマススペクトル	^{29}Si NMRスペクトル		^1H NMRスペクトル	FT-IRスペクトル
			n/z	%Int		
1.	*1	846 100.00 845 82.42 844 80.39	δ-40~65(SiH_2 , SiH) δ-65~80($\text{Si}-$)	44.3~5.8 Si-H 46.5~8.2 Ph	2,096 cm^{-1} ν Si-H 914 cm^{-1} δ Si-H 1,428 cm^{-1} δ Si-Ph 1,100 cm^{-1} δ Si-Ph	
	*2	952 92.89 951 78.34 950 74.91				
	*3	1058 60.08 1057 52.34 1056 48.43				

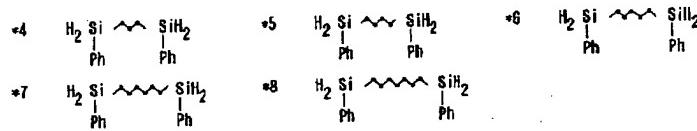


(注)
 • = --Si--
 H

【0034】

表3

実施例	測定番号 No.	FDマススペクトル	^{29}Si NMRスペクトル		^1H NMRスペクトル	FT-IRスペクトル
			n/z	%Int		
2.	*4	532 69.12 531 42.66 530 41.73	δ-50~65(SiH_2 , SiH) δ-70~80($\text{Si}-$)	44.2~4.9 Si-H 46.7~7.8 Ph	2,104 cm^{-1} ν Si-H 912.8 cm^{-1} δ Si-H 1,428 cm^{-1} δ Si-Ph 1,101 cm^{-1} δ Si-Ph	
	*5	638 83.52 637 61.33 636 58.92				
	*6	744 100.00 743 72.38 742 68.16				
*7	850 71.18 849 66.55 848 63.89					
	*8	958 48.11 955 32.51 954 30.01				

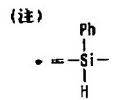
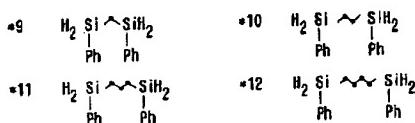


(注)
 • = --Si--
 H

【0035】

【表4】
表4

比較 例	シリコン 構造 No.	FDマススペクトル	^{29}Si NMRスペクトル		^1H NMRスペクトル	FT-IRスペクトル
			0/z	%Int		
1.	*9	320 66.17 319 63.51 318 63.34				
	*10	426 73.57 425 83.18 424 61.25	δ -50~65 (SiH_2 , SiH) δ -70~80 ($\text{Si}-$)		δ 4.2~4.8 δ i-H δ 6.6~7.7 Ph	
	*11	532 100.00 531 88.32 530 76.92				
	*12	638 92.12 637 80.63 636 79.91				

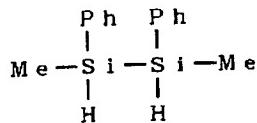


実施例3

リチオメチルトリメチルシリランとジクロロジルコノセンから、ジエチルエーテル溶媒中で、コリヤーらの製造法 (J.C.S. Dalton 445~451, 1973) にしたがつて $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3)_2$ を得た。この $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3)_2$ 75mg (原料シリランに対して 1.04モル%) および PhMeSiH_2 2.5g (20.5ミリモル) を、実施例1と同様の反応器に仕込み、凍結脱気を3回行い、窒素雰囲気下で封管した。これを80°Cの温浴で20時間反応させた後、実施例1と同様の処理を行つて、73%の収率で有機ポリシリランを得た。機器分析 (マススペクトル) を行った結果、次式 (化9)

【0036】

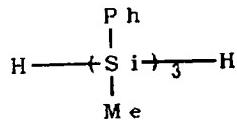
【化9】



で示される構造を有するポリシリラン (M^+ 242) および次式 (化10)

【0037】

【化10】



で示される構造を有するポリシリラン (M^+ 362) の、6:4の混合物であった。

実施例4~8

実施例3と同様の触媒を使用し、表5に示した原料を用いて、表5に示した条件で反応を行い (ただし、実施例7ではTHF、実施例8ではトルエンをそれぞれ20mL用いて出発物質を溶解し、これを触媒と共に反応器に仕込んだ)、その後実施例1と同様の処理を行つた。結果を表5に示す。

【0038】なお、上記の実施例において使用した物質、反応条件、生成物のデータを表5にまとめて示す。また、生成したポリシリランのスペクトルデータを表6~10に示す。

【0039】

【表5】

表 5

(10)

18

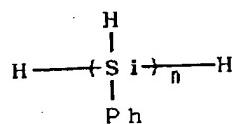
実施例	触媒量 (mg)	種類	出発物質 量(g)	溶媒	反応温度 (°C)	反応時間 (時間)	収率 (%)	生成 ポリシラン
3	75	PhMeSiH ₂	2.5	なし	80	20	73	* 1
4	118.5	PhSiH ₃	3.2	なし	140	2	98	ハイサイクリック Mn 641
5	128	Hex-SiH ₃	3.4	なし	80	36	68	ハイサイクリック Mn 786
6	68	*	2.8	なし	80	20	58	ハイサイクリック Mn 823
7	82	PhSiH ₃	3.0	THF	40	30	71	直鎖状 Mn 2020
8	86	PhSiH ₃	2.9	トルエン	40	30	83	直鎖状 Mn 2840

*次式(化11)で示される構造のヒドロシラン

* (ここでn=2~10である)

【0040】

【化11】

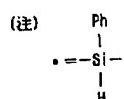
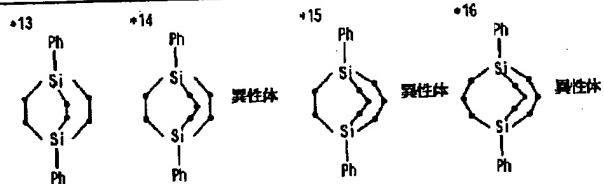


【0041】

【表6】

表6

実施例	構造 No.	FD マススペクトル m/z %Int	²⁹ SiNMRスペクトル	¹ HNMRスペクトル	FT-IRスペクトル
4	+13	848 76.81 845 26.82 844 20.68			
	+14	952 100.00 951 49.21 950 41.25	i-40~65(SiH ₂ , SiH)	34.3~5.8 Si-H 76.5~8.2 Ph	2095.4cm ⁻¹ νSi-H 913.4cm ⁻¹ δSi-H 1427.7cm ⁻¹ δSi-Ph 1099.7cm ⁻¹ δSi-Ph
	+15	1056 63.51 1057 62.24 1056 49.12	i-15~80(i)		
	+16	1164 39.64 1163 36.40 1162 29.12			

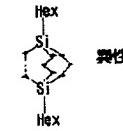
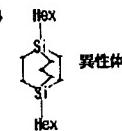
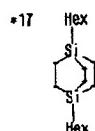


【0042】

50 【表7】

表7

実 施 例	物 性 指 標 No.	FD マススペクトル m/z %Int	^{29}Si NMRスペクトル	^1H NMRスペクトル	FT-IRスペクトル
5	*17	910 100.00 908 51.82 906 46.22			
	*18	1024 64.11 1023 21.21 1022 20.01	— 検定せず	13.8~4.3 Si-H 0.5~2.0 Si-Hex	2094.8cm^{-1} $\nu\text{Si-H}$
	*19	1138 35.18 1137 33.22 1136 32.69			

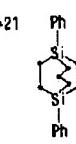
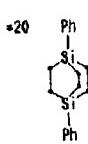


(注)
 $\bullet = -\text{Si}-$
 $\quad |$
 $\quad \text{H}$

【0043】

表8

実 施 例	物 性 指 標 No.	FD マススペクトル m/z %Int	^{29}Si NMRスペクトル	^1H NMRスペクトル	FT-IRスペクトル
6	*20	846 76.61 845 26.82 844 20.68			
	*21	952 100.00 951 49.21 950 41.25	δ -40~65 (SiH_2 , SiH) δ -65~80 ($\text{Si}-$)	44.3~5.8 Si-H 6.5~8.2 Ph	2095.4cm^{-1} $\nu\text{Si-H}$ 913.4cm^{-1} $\nu\text{Si-H}$ 1427.7cm^{-1} $\nu\text{Si-Ph}$ 1099.7cm^{-1} $\nu\text{Si-Ph}$
	*22	1058 63.51 1057 62.24 1056 49.12			



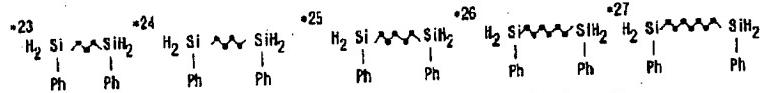
(注)
 $\bullet = -\text{Si}-$
 $\quad |$
 $\quad \text{H}$

【0044】

表9

表9

実 験 例	割合 No.	FD マススペクトル m/z %Int	$^{29}\text{SiNMR}$ スペクトル	^1HMR スペクトル	FT-IR スペクトル
7	*23	532 80.17 531 46.55 530 28.51			
	*24	638 91.42 637 45.46 636 41.72			
	*25	744 100.00 743 58.28 742 51.49	$\delta=50\sim65(\text{SiH}_2, \text{SiH})$	$\delta=4.2\sim4.85$ Si-H	$2103.7\text{cm}^{-1}\nu_{\text{Si}-\text{H}}$ $914.7\text{cm}^{-1}\delta_{\text{Si}-\text{H}}$
	*26	850 75.11 849 68.24 848 50.44	$\delta=70\sim80(\text{Si}-)$	$\delta=6.65\sim7.80$ Ph	$1427.6\text{cm}^{-1}\nu_{\text{Si}-\text{Ph}}$ $1101.4\text{cm}^{-1}\delta_{\text{Si}-\text{Ph}}$
	*27	956 62.46 955 40.12 954 38.53			



(注) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ | \\ * = -\text{Si}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$

【0045】

[表10]

表10

実 施 例	シリカ 糊 速 報 No.	FD マススペクトル m/z %Int	$^{29}\text{SiNMR}$ スペクトル	^1HNR スペクトル	IR スペクトル
8	*28	532 78.13 531 42.92 530 38.32			
	*29	638 100.00 637 68.12 636 52.35			
	-30	744 88.72 743 45.22 742 43.11	δ-50~65(SiH_2 , SiH)	δ4.2~4.85 Si-H δ6.65~7.80 Ph	2103.4cm ⁻¹ Si-H 913.2cm ⁻¹ δSi-H 1427.6cm ⁻¹ Si-Ph 1100.8cm ⁻¹ Si-Ph
	*31	850 75.32 849 48.22 848 47.66	δ-70~80($\text{Si}-$)		
	*32	956 68.54 955 48.36 954 47.12			

$^{28}\text{H}_2\text{Si}(\text{Ph})_2\text{SiH}_2$ $^{29}\text{H}_2\text{Si}(\text{Ph})_2\text{SiH}_2$ $^{30}\text{H}_2\text{Si}(\text{Ph})_2\text{SiH}_2$ $^{31}\text{H}_2\text{Si}(\text{Ph})_2\text{SiH}_2$ $^{32}\text{H}_2\text{Si}(\text{Ph})_2\text{SiH}_2$
 (注) Ph
 $\bullet = \text{Si}-$
 $\quad |$
 $\quad H$

実施例9

リチオメチルトリメチルシランとジクロロハフノセンから、ジエチルエーテル溶媒中で、コリヤーらの製造法(J.C.S.Dalton 445~451, 1973)にしたがって $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3)_2$ を得た。この $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3)_2$ 9.0mg(原料シランに対して1モル%)および PhSiH_3 2.0g(18.5ミリモル)を、実施例1と同様の反応器に仕込み、凍結脱気を3回行い、窒素雰囲気下で封管した。これを80°Cの温浴で12時間反応させた後、実施例1と同様の処理を行って、96%の収率で有機ポリシランを得た。ポリスチレン換算のGPC分析による分子量は、 M_n 786、 M_w 843であった。実施例1と同様の機器分析を行った結果、このポリマーは、バイサイクリックポリシラン化合物であり、表12に示したN o. 33~35の化合物の混合物であることが確認された。

実施例10

トリメチルシリルメチルマグネシウムクロライドとジクロロジルコノセンから、ジエチルエーテル溶媒中で、コリヤーらの製造法(J.C.S.Dalton 445~451, 1973)にしたがって $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2(\text{Si}(\text{Me})_3)_2$ を得た。この $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2(\text{Si}(\text{Me})_3)_2$ 1.03mg(原料シランに対して1.0モル%)および PhSiH_3 3.2g(30ミリモル)を、実施例1と同様の反応器に仕込み、凍結脱気を3回行い、窒素雰

囲気下で封管した。これを80°Cの温浴で15時間反応させた後、実施例1と同様の処理を行って、83%の収率で有機ポリシランを得た。ポリスチレン換算のGPC分析による分子量は、 M_n 801であった。実施例1と同様の機器分析を行った結果、このポリマーは、バイサイクリックポリシラン化合物であり、表13に示したN o. 36~38の化合物の混合物であることが確認された。

実施例11

リチオメチルトリメチルゲルマンとジクロロチタノセンから、ジエチルエーテル溶媒中で、コリヤーらの製造法(J.C.S.Dalton 445~451, 1973)にしたがって $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Me})_3)_2$ を得た。この $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Me})_3)_2$ 1.30mg(原料シランに対して1.1モル%)および PhSiH_3 2.9g(27ミリモル)を、実施例1と同様の反応器に仕込み、凍結脱気を3回行い、窒素雰囲気下で封管した。これを80°Cの温浴で18時間反応させた後、実施例1と同様の処理を行って、84%の収率で有機ポリシランを得た。ポリスチレン換算のGPC分析による分子量は、 M_n 733であった。実施例1と同様の機器分析を行った結果、このポリマーは、バイサイクリックポリシラン化合物であり、表14に示したN o. 39~41の化合物の混合物であることが確認された。

実施例12

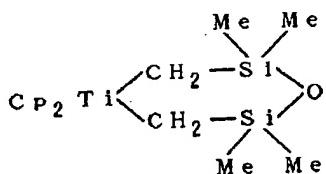
実施例1と同様の反応器に、 PhSiH_3 3.0g

25

(2.8ミリモル) ならびに、触媒前駆体として Cp_2TiCl_2 6.9mg および $LiCH_2Si(Me)_2$ - $O-Si(Me)_2CH_2Li$ 4.8mg (次式 (化12)) :

【0046】

【化12】



として換算すると、 $PhSiH_3$ に対して 1.0 モル% (相当) を仕込み、凍結脱気を 3 回行い、窒素雰囲気下*

表 11

実施例	触媒	反応温度 (°C)	反応時間 (時間)	収率 (%)	生成 ポリシラン
9	$Cp_2Hf(CH_2SiMe_3)_2$	80	12	96	ハイサイクリック Mn 786
10	$Cp_2ZrClCH(SiMe_3)_2$	80	15	83	ハイサイクリック Mn 801
11	$Cp_2Ti(CH_2GeMe_3)_2$	80	18	84	ハイサイクリック Mn 733
12	*	80	40	88	ハイサイクリック Mn 828

* 次式 (化13) で示される構造の触媒

30 【0050】

【0049】

【化13】

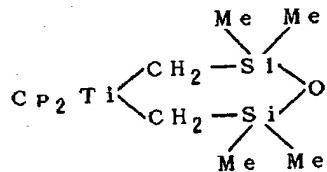
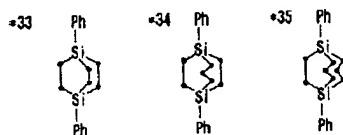


表1.2

実 験 例	シリコン 構造 No.	FDマススペクトル	$^{29}\text{SiNMR}$ スペクトル		^1HNR スペクトル	FT-IR スペクトル
			n/z	%Int		
9.	*33	846 100.00 845 81.38 844 79.84	δ-40～-65(SiH_2) δ-85～-80($\text{Si}-$)	2.43～5.8 δi-H δ6.5～8.2 Ph	2,096 cm^{-1} νSi-H 913 cm^{-1} δSi-H 1,428 cm^{-1} δSi-Ph 1,099 cm^{-1} δSi-Ph	
	*34	952 100.00 951 79.12 950 81.08				
	*35	1058 74.38 1057 68.24 1056 67.35				



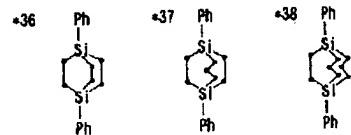
(注)
* = -Si-
H

【0051】

[表13]

表1.3

実 験 例	シリコン 構造 No.	FDマススペクトル	$^{29}\text{SiNMR}$ スペクトル		^1HNR スペクトル	FT-IR スペクトル
			n/z	%Int		
10.	*36	846 76.39 845 69.83 844 67.36	δ-40～-65(SiH_2) δ-85～-80($\text{Si}-$)	4.3～5.8 δi-H δ6.5～8.2 Ph	2,097 cm^{-1} νSi-H 914 cm^{-1} δSi-H 1,428 cm^{-1} δSi-Ph 1,101 cm^{-1} δSi-Ph	
	*37	952 100.00 951 92.34 950 84.12				
	*38	1058 92.43 1057 87.12 1056 78.54				



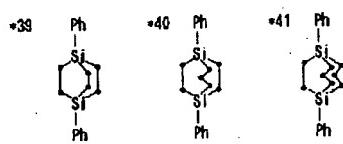
(注)
* = -Si-
H

【0052】

[表14]

表14

実 施 例	構造 No.	FDマススペクトル	$^{29}\text{SiNMR}$ スペクトル	^1HMR スペクトル	FT-IRスペクトル
11.	*39	846 98.36 845 67.36 844 66.12	δ -40~65(SiH_2 , SiH) δ -65~80($\text{Si}-$)	δ4.3~5.8 Si-H δ6.5~8.2 Ph	2,096 cm^{-1} νSi-H 915 cm^{-1} δSi-H 1,427 cm^{-1} Si-Ph 1,100 cm^{-1} Si-Ph
	*40	952 100.00 951 92.18 950 92.02			
	*41	1058 82.11 1057 80.10 1056 64.33			

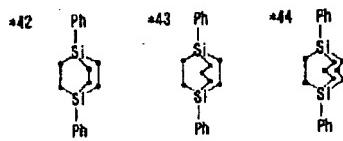


(注)
 $\bullet = -\text{Si}-$
 $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ | \\ \bullet-\text{Si}-\text{H} \end{array}$

【0053】

表15

実 施 例	構造 No.	FDマススペクトル	$^{29}\text{SiNMR}$ スペクトル	^1HMR スペクトル	FT-IRスペクトル
12.	*42	846 100.00 845 91.18 844 80.16	δ -40~65(SiH_2 , SiH) δ -65~80($\text{Si}-$)	δ4.3~5.8 Si-H δ6.5~8.2 Ph	2,095 cm^{-1} νSi-H 913 cm^{-1} δSi-H 1,427 cm^{-1} Si-Ph 1,099 cm^{-1} Si-Ph
	*43	952 68.73 951 83.16 950 68.56			
	*44	1058 58.12 1057 48.39 1056 44.86			



(注)
 $\bullet = -\text{Si}-$
 $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ | \\ \bullet-\text{Si}-\text{H} \end{array}$

実施例1～2および比較例1～2から、本発明の触媒は、光および水に対して安定であるが、従来のメタロセン触媒は不安定で、活性を著しく失うことが分かる。

【0054】また、本発明の触媒は、ヒドロシランの重合反応に対する触媒活性が高いので、副反応である不均

化反応が抑制され、高収率でポリシランが得られることが分かる。

【0055】

【発明の効果】本発明により、保存安定性に優れ、かつヒドロシランの重合反応を高活性で触媒する金属錯体触

31

媒を提供することができる。この触媒を使用してヒドロシランの脱水素縮合反応を行うと、不均化反応を抑制し、効率良くポリシランを得ることができる。また、本

32

発明によれば、新規な環状ポリシランを提供することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 奥村 義治
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.